

# NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

**Publication number:** WO0221616 (A1)

**Publication date:** 2002-03-14

**Inventor(s):** FUKUI ATSUSHI [JP]; HASHIMOTO TAKUYA [JP]; KUSUMOTO YASUYUKI [JP]; NAKAMURA HIROSHI [JP]; FUJIMOTO MASAHISA [JP]; FUJITANI SHIN [JP]

**Applicant(s):** SANYO ELECTRIC CO [JP]; FUKUI ATSUSHI [JP]; HASHIMOTO TAKUYA [JP]; KUSUMOTO YASUYUKI [JP]; NAKAMURA HIROSHI [JP]; FUJIMOTO MASAHISA [JP]; FUJITANI SHIN [JP]

**Classification:**

**- international:** H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; H01M4/58; H01M4/64; H01M10/40; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/66; H01M4/80; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; H01M4/58; H01M4/64; H01M10/36; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/66; H01M4/70; (IPC1-7): H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; H01M4/62; H01M4/66; H01M10/40

**- European:** H01M4/02B; H01M4/38; H01M4/64; H01M10/40L

**Application number:** WO2001JP07519 20010831

**Priority number(s):** JP20000265900 20000901; JP20000265901 20000901; JP20000401501 20001228; JP20010254261 20010824

**Also published as:**

US2004043294 (A1)  
HK1059149 (A1)  
EP1335438 (A1)  
CN1449589 (A)  
CN1280930 (C)  
CA2420104 (A1)

<< less

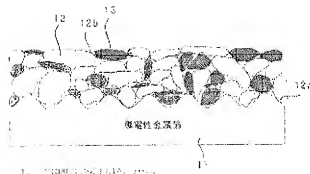
**Cited documents:**

JP2001273892 (A)  
JP8050922 (A)  
JP2000012088 (A)  
JP2000003730 (A)  
JP11329433 (A)  
JP61008849 (A)  
JP2000012089 (A)  
JP11040152 (A)  
JP7240201 (A)

<< less

## Abstract of WO 0221616 (A1)

A negative electrode for a lithium secondary cell, characterized in that it is prepared by a method comprising providing a conductive metal foil having a surface roughness of 0.2 μm or more as a collector and a mixture of active material particles containing silicon and/or a silicon alloy with a conductive metal powder and sintering the mixture on the surface of the collector; and a lithium secondary cell comprising the negative electrode.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## Family list

9 application(s) for: WO0221616 (A1)

- 1 **Negative electrode for lithium secondary cell and method for producing the same**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI ; HASHIMOTO TAKUYA (+4)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO  
 EC: H01M4/02B; H01M4/38; (+2)      IPC: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; (+23)  
 Publication info: AU8256901 (A) — 2002-03-22
- 2 **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FORPRODUCING THE SAME**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI [JP] ; NAKAMURA HIROSHI [JP] (+4)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO [JP]  
 EC: H01M4/02B; H01M4/38; (+2)      IPC: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; (+23)  
 Publication info: CA2420104 (A1) — 2003-02-10
- 3 **Negative electrode for lithium secondary cell and method for producing the same**  
 Inventor: ATSUSHI FUKUI [JP] ; TAKUYA HASHIMOTO [JP] (+1)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO [JP]  
 EC: H01M4/02B; H01M4/38; (+2)      IPC: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; (+23)  
 Publication info: CN1449589 (A) — 2003-10-15  
    CN1280930 (C) — 2006-10-18
- 4 **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI [JP] ; HASHIMOTO TAKUYA [JP] (+4)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO [JP]  
 EC: H01M4/02B; H01M4/38; (+2)      IPC: H01M4/00; H01M4/02; H01M4/04; (+25)  
 Publication info: EP1335438 (A1) — 2003-08-13
- 5 **Negative electrode for rechargeable lithium battery and method for fabrication thereof**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI ; HASHIMOTO TAKUYA (+4)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO [JP]  
 EC: H01M4/02B; H01M4/38; (+2)      IPC: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; (+18)  
 Publication info: HK1059149 (A1) — 2007-05-25
- 6 **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI ; HASHIMOTO TAKUYA (+3)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO  
 EC:      IPC: C22C1/10; H01M4/02; H01M4/04; (+18)  
 Publication info: JP2002075332 (A) — 2002-03-15  
    JP4067268 (B2) — 2008-03-26
- 7 **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND ITS MANUFACTURING METHOD**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI ; HASHIMOTO TAKUYA (+4)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO  
 EC:      IPC: C22C1/04; H01M4/02; H01M4/04; (+18)  
 Publication info: JP2002260637 (A) — 2002-09-13  
    JP4212263 (B2) — 2009-01-21
- 8 **Negative electrode for lithium secondary cell and method for producing the same**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI [JP] ; HASHIMOTO TAKUYA [JP] (+4)      Applicant: FUKUI ATSUSHI, ; HASHIMOTO TAKUYA, (+4)  
 EC: H01M4/02B; H01M4/38; (+2)      IPC: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; (+21)  
 Publication info: US2004043294 (A1) — 2004-03-04
- 9 **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**  
 Inventor: FUKUI ATSUSHI [JP] ; HASHIMOTO TAKUYA [JP] (+4)      Applicant: SANYO ELECTRIC CO [JP] ; FUKUI ATSUSHI [JP] (+5)

**EC:** H01M4/02B; H01M4/38; (+2)

**IPC:** H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; (+23)

**Publication info:** WO0221616 (A1) — 2002-03-14

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年3月14日 (14.03.2002)

PCT

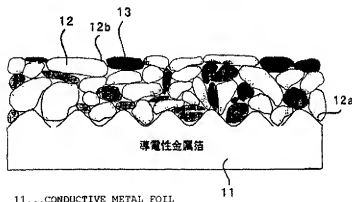
(10) 国際公開番号  
WO 02/21616 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/62, 4/38, 4/04, 10/40, 4/66
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07519
- (22) 国際出願日: 2001年8月31日 (31.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-265900 2000年9月1日 (01.09.2000) JP  
特願2000-265901 2000年9月1日 (01.09.2000) JP  
特願2000-401501 2000年12月28日 (28.12.2000) JP  
特願2001-254261 2001年8月24日 (24.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本厚史 (FUKUI, Atsushi) [JP/JP]; 〒631-0811 奈良県奈良市
- (74) 代理人: 目次 誠 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーロシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

[続業有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極及びその製造方法



11...CONDUCTIVE METAL FOIL

(57) Abstract: A negative electrode for a lithium secondary cell, characterized in that it is prepared by a method comprising providing a conductive metal foil having a surface roughness of 0.2 μm or more as a collector and a mixture of active material particles containing silicon and/or a silicon alloy with a conductive metal powder and sintering the mixture on the surface of the collector; and a lithium secondary cell comprising the negative electrode.

[続業有]



LU, MC, NI, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と、導電性金属粉末の混合物を、集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池。

## 明 細 書

リチウム二次電池用負極及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、リチウム二次電池用電極及びその製造方法並びにリチウム二次電池に関するものである。

## 10 背景技術

リチウム二次電池の負極にリチウム金属を用いると、高い充放電容量を得ることができるが、充電の際にリチウム金属が負極上にデンドライト状に析出するため、内部短絡等が発生し易いという問題を有している。

このような問題を生じず、かつ高い充放電容量を期待することができ

- 15 るものとして、Si、Sn、Alなどのリチウムと合金化する金属を負極活物質として用いることが考えられる。しかしながら、このような合金化する金属を活物質として用いると、高容量を期待することはできるが、充放電の繰返しにより、その体積が大きく変化するため、活物質が微粉化し、集電体から剥離するという問題がある。

- 20 特開平11-339777号公報では、活物質としてケイ素粉末を含有するスラリーを集電体上に塗布した後、非酸化性雰囲気下でこれを焼成することにより、集電体と活物質の間の接触抵抗を低減することが提案されている。

- また、特公平11-2948205号では、リチウム二次電池の負極  
25 として、ケイ素またはケイ素とカーボンの複合物を導電性金属基材上に塗布し、非酸化性雰囲気下で焼結したものをを用いることが提案されてい

る。

また、特開平2000-12089号公報では、ケイ化銅またはケイ素と導電性カーボンまたは導電性金属との複合体を導電性金属箔と焼結したものを用いることが提案されている。また、特開2000-12088号公報では、平均粗さ0.03  $\mu\text{m}$ 以上の集電体上に活物質を結着剤により付着させたものを用いることが提案されている。

しかしながら、上記の従来の方法によっても、十分に良好な充放電サイクル特性を得ることができず、実用的なりチウム二次電池用負極とすることができないという問題があった。

10

#### 発明の開示

本発明の目的は、高い充放電容量を得ることができ、かつ充放電特性に優れたリチウム二次電池用電極及びその製造方法並びにこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

15 本発明の第1の局面に従うリチウム二次電池用負極は、表面粗さ $R_a$ が0.2  $\mu\text{m}$ 以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴としている。

20 本発明の第2の局面に従うリチウム二次電池用負極は、表面粗さ $R_a$ が0.2  $\mu\text{m}$ 以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴としている。

25 本発明の第3の局面に従うリチウム二次電池用負極の製造方法は、表面粗さ $R_a$ が0.2  $\mu\text{m}$ 以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を形成する工程と、該混合物の層を導電性金属箔の表面上に配置した状

態で非酸化性雰囲気下で焼結する工程とを備えることを特徴としている。

本発明の第4の局面に従うリチウム二次電池用負極の製造方法は、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を形成する工程と、該活物質粒子の層を導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下で焼結する工程とを備えることを特徴としている。

本発明の第5の局面に従うリチウム二次電池用電極は、リチウムと合金化する材料からなる活物質粒子の層が集電体上に設けられており、活物質粒子の層において活物質粒子が焼結によって互いに結合されており、かつ活物質粒子中にリチウムと合金化しない成分が拡散していることを特徴としている。

本発明の第6の局面に従うリチウム二次電池用負極は、導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末の混合物を集電体の表面上で還元性雰囲気下に焼結して得られることを特徴としている。

本発明の第7の局面に従うリチウム二次電池用負極の製造方法は、導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末の混合物を配置する工程と、該混合物を上記導電性金属箔の表面上に配置した状態で還元性雰囲気下に焼結させる工程とを備えることを特徴としている。

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の第1、第2、または第6の局面の負極、本発明の第3、第4、または第7の局面の方法から製造された負極、または本発明の第5の局面の電極からなる負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴としている。

以下、本発明の第1～第7の局面において共通する事項については、「本発明」として説明する。



本発明においては、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体として用いることが好ましい。この表面粗さ  $R_a$  の値は、焼結する前の値である。このような表面粗さ  $R_a$  を有する導電性金属箔を集電体として用いることにより、活物質粒子と導電性金属粉末の混合物  
5 と金属箔表面との接触面積が大きくなるため、非酸化性雰囲気下及び還元性雰囲気下での焼結が効果的に起こり、活物質粒子と導電性金属粉末と集電体との密着性が大きく向上する。このため、充放電反応においてリチウムを吸蔵・放出する際に生じる活物質の大きな体積膨張及び収縮と、微粉化による活物質の集電体からの剥離が抑制される。また、導電  
10 性金属粉末を混合せずに、活物質粒子のみを用いた場合にも、集電体との接触面積を大きくすることができ、活物質粒子と集電体との密着性を高めることができる。

導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  の上限は、特に限定されるものではないが、後述するように、導電性金属箔の厚みが  $10 \sim 100 \mu m$  の範囲に  
15 あることが好ましいので、実質的には表面粗さ  $R_a$  の上限は  $10 \mu m$  以下である。

また、表面粗さ  $R_a$  と局部山頂の平均間隔  $S$  は、 $100 R_a \geq S$  の関係を有することが好ましい。表面粗さ  $R_a$  及び局部山頂の平均間隔  $S$  は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、  
20 例えば、表面粗さ計により測定することができる。

また、本発明において、導電性金属粉末を活物質粒子に混合した状態で焼結した場合、活物質粒子の周囲に導電性金属粉末による強固な導電性のネットワークが形成される。このため、微粉化が生じても集電性が保たれ、接触抵抗が大きくなるのを抑制することができる。

25 本発明において集電体として用いる導電性金属箔としては、例えば銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせか

らなる合金のものを挙げることができる。特に、活物質粒子中に拡散し易い金属元素を含有するものが好ましい。このような観点からは、銅箔または銅合金箔であることが好ましい。銅元素は、熱処理により活物質粒子中に拡散し易く、焼結における活物質粒子との結合性の向上を期待

5 することができる。表面粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ 以上である銅箔としては、例えば、電解銅箔及び電解銅合金箔が挙げられる。電解銅箔及び電解銅合金箔は、銅箔の表面に電解法により、銅または銅合金を析出させたものである。また、表面に電解法による銅または銅合金を形成したその他の金属箔であってもよい。このようなものとして、ニッケル箔の表面に

10 電解法により銅または銅合金を析出させたものを挙げることができる。

また、本発明において、活物質粒子と混合する導電性金属粉末としては、上記導電性金属箔と同様の材質のものを好ましく用いることができる。具体的には、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金または混合物である。特に、導電性金

15 属粉末としては銅粉末が好ましく用いられる。活物質粒子と導電性金属粉末の混合物を集電体の表面上で焼結することにより、導電性金属箔及び／または導電性金属粉末中の金属成分が活物質粒子中に拡散し、活物質粒子の周辺にこの金属成分が偏在した状態になると考えられる。金属成分として、銅などのような、リチウムと合金化しない金属成分を用い

20 ることにより、この金属成分が偏在した箇所において充放電反応時の体積の膨張収縮が抑制されるため、集電体からの活物質の剥離及び集電体材料の微粉化が抑制され、充放電サイクル特性に優れたものとすることができる。

本発明において用いる活物質粒子として、ケイ素及び／またはケイ素合金の粉末が挙げられる。ケイ素合金としては、ケイ素と他の1種以上の元素との固溶体、ケイ素と他の1種以上の元素との金属間化合物、ケ

25

- イ素と他の１種以上の元素との共晶合金などが挙げられる。合金の作製方法としては、アーク溶解法、液体急冷法、メカニカルアロイング法、スパッタリング法、化学気相成長法、焼成法などが挙げられる。特に、液体急冷法としては、単ロール急冷法、双ロール急冷法、及びガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスクアトマイズ法などの各種アトマイズ法が挙げられる。

- また、本発明において用いる活物質粒子としては、ケイ素及び／またはケイ素合金の粒子表面を金属等で被覆したものをを用いてもよい。被覆方法としては、無電解めっき法、電解めっき法、化学還元法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などが挙げられる。粒子表面を被覆する金属としては、導電性金属箔や導電性金属粉末と同じ金属であることが好ましい。導電性金属箔及び導電性金属粉末と同じ金属を、被覆することにより、焼結の際の集電体及び導電性金属粉末との結合性が大きく向上し、さらに優れた充放電サイクル特性を得ることができる。
- 本発明において用いる活物質粒子として、リチウムと合金化する材料からなる粒子を用いてもよい。リチウムを合金化する材料としては、上記のケイ素及びケイ素合金の他に、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びこれらの合金などが挙げられる。
- 本発明において用いる活物質粒子の平均粒径は、特に限定されないが、効果的な焼結を生じるためには、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。活物質粒子の平均粒径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。また、本発明において用いる導電性金属粉末の平均粒径も、特に限定されるものではないが、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下

である。

本発明において導電性金属粉末の混合割合は、重量比で活物質粒子1に対して、0.05～50の範囲内であることが好ましい。導電性金属粉末の混合割合が少な過ぎると、良好な充放電サイクル特性が得られない  
5 場合があり、多過ぎると、活物質粒子の混合割合が相対的に少なくなるので、充放電容量が小さくなる。

しかしながら、活物質粒子の平均粒径が小さい場合には、導電性金属粉末が混合されていなくとも、すなわち活物質粒子のみでも良好な充放電サイクル特性が得られる場合がある。

- 10 本発明において、導電性金属箔の厚みは特に限定されるものではないが、 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、導電性金属箔上の活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層または活物質粒子の層からなる焼結体の厚みは、特に限定されるものではないが、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。
- 15 本発明における非酸化性雰囲気下での焼結は、例えば、窒素雰囲気下またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行う。水素雰囲気などの還元性雰囲気下で行ってもよい。焼結する際の熱処理の温度は、導電性金属箔、導電性金属粉末及び活物質粒子の融点以下の温度であることが好ましい。例えば、導電性金属箔及び導電性金属粉末として銅を用いた場  
20 合には、融点である $1083^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ である。焼結する方法として、放電プラズマ焼結法やホットプレス法を用いてもよい。

- 活物質粒子として、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む粉末を用い、  
25 活物質粒子中に銅元素を拡散させる場合、焼結する際の熱処理の温度を高くすると、多量の銅元素が活物質粒子中に拡散し、ケイ素と銅の金属

間化合物であるケイ化銅が形成される場合がある。ケイ化銅が形成されると、充放電サイクル特性が悪くなる傾向にあるので、X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような条件で焼結することが好ましい。

以上のような観点から、上記温度範囲で焼結することが好ましい。

- 5     また、本発明においては、活物質粒子と導電性金属粉末とバインダーを含むスラリー、または活物質粒子及びバインダーを含むスラリーを塗布して、集電体である導電性金属箔の上に、混合物の層または活物質粒子の層を形成することができる。バインダーは、焼結のための熱処理後も完全に分解せずに残存していることが好ましい。熱処理後もバインダーが分解せずに残存していることにより、焼結による活物質粒子と集電体との間の密着性の向上及び活物質粒子間の密着性の向上に加え、バインダーによる結着力も加わり、密着性をさらに高めることができる。従って、活物質粒子の微粉化及び活物質粒子の集電体からの剥離が抑制され、さらに良好な充放電サイクル特性を得ることができる。
- 10    本発明におけるバインダーとしては、ポリイミドが好ましく用いられる。ポリイミドは、例えばボリアミド酸を熱処理することによって得ることができる。この熱処理によりボリアミド酸が脱水縮合して、ポリイミドが生成する。本発明においては、ポリイミドのイミド化率が80%以上のものが好ましい。ポリイミドのイミド化率が80%未満であると、
- 20    活物質粒子及び集電体との密着性が良好でなくなる場合がある。ここで、イミド化率とは、ポリイミド前駆体に対する生成したポリイミドのモル%である。イミド化率80以上のものは、例えば、ボリアミド酸のNMP（N-メチルピロリドン）溶液を100℃～400℃の温度で1時間以上熱処理することにより得ることができる。例えば、350℃で熱
- 25    処理する場合、熱処理時間が約1時間でイミド化率が約80%となり、約3時間でイミド化率は約100%となる。本発明では、焼結のための

熱処理後もバインダーは完全に分解せずに残存しているものであることが好ましいので、バインダーとしてポリイミドを用いる場合には、ポリイミドが完全に分解しない600℃以下の温度で焼結することが好ましい。

- 5      また、バインダーとして、フッ素原子を含むバインダーも好ましく用いることができる。フッ素原子を含むバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンをバインダーとして用い、バインダーが完全に分解しないような温度で焼結のための熱処理を行なうことにより、さらに良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

以上のような観点から、焼結の際の熱処理温度は、上述のように、200℃～500℃が好ましく、さらに好ましくは300℃～450℃である。

- 15      また、本発明においては、集電体としての導電性金属箔の上に、活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層または活物質粒子の層を形成した後、焼結する前に、これらの層を導電性金属箔とともに圧延することが好ましい。このような圧延により、混合物の層または活物質粒子の層における充填密度を高めることができ、粒子間の密着性及び粒子と集電体との密着性を高めることができるので、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

- 20      また、本発明においては、導電性金属箔の表面の凹部に活物質粒子及び／またはバインダーが入り込んでいることが好ましい。導電性金属箔表面の凹部に活物質粒子及び／またはバインダーが入り込むことにより、混合物の層または活物質粒子の層と集電体との密着性をさらに高めることができる。

25      本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の負極もしくは上記本発明

の電極からなる負極または上記本発明の製造方法により製造された負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴としている。

- 本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定される
- 5 ものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒
- 10 との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルな
- 15 どのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのリチウム化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。
- 20 本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$  などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であ
- 25 ば、制限なく用いることができる。

図2は、本発明のリチウム二次電池用負極の一例を示す模式的断面図

である。導電性金属箔 11 の上には、活物質粒子 12 と導電性金属粉末 13 が設けられており、これらは焼結されている。活物質粒子 12 は、導電性金属箔 11 からの金属成分が拡散した領域 12a 及び導電性金属粉末 13 からの金属成分が拡散した領域 12b が形成されている。導電性金属箔 11 から拡散する金属成分、及び導電性金属粉末 13 から拡散する金属成分が、リチウムと合金化しない金属成分である場合、これらの拡散領域 12a 及び 12b においては、活物質粒子 12 がリチウムを吸蔵する際に生じる体積の膨張が小さくなる。従って、活物質粒子 12 の導電性金属箔 11 からの剥離や、導電性金属粉末 13 からの剥離が抑制され、さらに活物質粒子 12 自身の微粉化も抑制されるので、充放電サイクル特性を向上させることができると考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図である。

図 2 は、本発明に従う一例のリチウム二次電池用負極を示す模式的断面図である。

図 3 は、実施例において作製した電池 A18 及び A20 の負極の X 線回折プロファイルを示す図である。

図 4 は、実施例において作製した電池 A20 の負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図（倍率 1000 倍）である。

図 5 は、実施例において作製した電池 A20 の負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図（倍率 5000 倍）である。

図 6 は、実施例において作製した電池 C1 及び C3 の負極の X 線回折プロファイルを示す図である。



発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 5 (実験1)

### [負極の作製]

導電性金属粉末としての平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  のフレーク状銅粉末と、活物質粒子としての平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$  のケイ素粉末とを、重量比で 4 : 1 (= 1 : 0.25) となるように秤量し、乳鉢で乾式混合した。この混合物 90 重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 10 重量部を含む 8 重量% の N-メチルピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。

この負極合剤スラリーを、集電体である表面粗さ Ra が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  である電解銅箔 (厚み  $15\text{ }\mu\text{m}$ ) の片面に塗布し、乾燥した後これを圧延した。得られたものを、直径  $20\text{ mm}$  の円板状に切り抜き、これをアルゴン雰囲気下で  $700^{\circ}\text{C}$  10 時間熱処理し、焼結して負極とした。焼結体の厚み (集電体は含まない) は  $50\text{ }\mu\text{m}$  であった。

### [正極の作製]

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{CoCO}_3$  を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$  の原子比が 1 : 1 となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径  $17\text{ mm}$  の金型でプレスし、加圧成形した後、空気中において、 $800^{\circ}\text{C}$  24 時間焼成し、 $\text{LiCoO}_2$  の焼成体を得た。これを乳鉢で粉碎し、平均粒径  $20\text{ }\mu\text{m}$  に調製した。

得られた  $\text{LiCoO}_2$  粉末 90 重量部と、導電剤として人口黒鉛粉末 5 重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 5 重量部を含む 5 重量% の N-メチルピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、乾燥した後圧延した。得られたものを直径20mmの円板状に切り抜き、正極とした。

〔電解液の作製〕

- 5 電解液として、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解したものを作製した。

〔電池の作製〕

上記の正極、負極、及び電解液を用いて、扁平型のリチウム二次電池

- 10 A1を作製した。

図1は、作製したリチウム二次電池の断面模式図であり、正極1、負極2、セパレーター3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

- 15 正極1及び負極2は、セパレーター3を介して対向している。これらは正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されている。正極1は、正極集電体6を介して正極缶4に接続され、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な構造となっている。

(実験2)

- 20 ケイ素と、ニッケルまたは銅を原子比で9:1となるように混合し、単ロール急冷法により、 $\text{Si}_9\text{Ni}$ 合金及び $\text{Si}_9\text{Cu}$ 合金を作製した。これらの合金を乳鉢で平均粒径 $50\mu\text{m}$ となるように粉碎した。実験1において、ケイ素粉末の代わりに、これらの合金粉末を用いる以外は、実験1と同様にして電池A2及びA3を作製した。電池A2は $\text{Si}_9\text{N}$   
25  $\text{i}$ 合金を用いたものであり、電池A3は $\text{Si}_9\text{Cu}$ 合金を用いたものである。

## (実験 3)

平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$  のケイ素粉末の表面を、無電解めっき法によりニッケルで被覆した。得られたものについて原子吸光法 (ICP) で確認したところ、ニッケルによるケイ素粉末の被覆量は、全体に対して 0.5

5 重量%であった。

実験 1 において、ケイ素粉末の代わりに、このニッケルを被覆したケイ素粉末を用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 4 を作製した。

## (実験 4)

ニッケル箔及びステンレス箔の表面に電解法により、銅を析出させ、  
10 銅被覆ニッケル箔 (厚み  $15\text{ }\mu\text{m}$ ) 及び銅被覆ステンレス箔 (厚み  $15\text{ }\mu\text{m}$ ) を作製した。これらの表面粗さ  $R_a$  は、いずれも  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  であった。

実験 1 において、電解銅箔の代わりに、これらの銅被覆ニッケル箔及び銅被覆ステンレス箔を用いる以外は、実験 1 と同様にして、電池 A 5  
15 及び A 6 を作製した。電池 A 5 は銅被覆ニッケル箔を用いたものであり、電池 A 6 は銅被覆ステンレス箔を用いたものである。

また、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  である電解ニッケル箔及び電解鉄箔を、実験 1 において電解銅箔の代わりに用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 7 及び A 8 を作製した。電池 A 7 は電解ニッケル箔を用いた  
20 ものであり、電池 A 8 は電解鉄箔を用いたものである。

## (実験 5)

実験 1 において、フレーク状銅粉末の代わりに、平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  のフレーク状ニッケル粉末または平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  のフレーク状鉄粉末を用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 9 及び A 10 を作製した。電  
25 池 A 9 はフレーク状ニッケル粉末を用いたものであり、電池 A 10 はフレーク状鉄粉末を用いたものである。

また、実験 1 で用いたフレーク状銅粉末と、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のフレーク状ニッケル粉末を等重量で混合したものを作製し、これを実験 1 においてフレーク状銅粉末の代わりに用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 1 1 を作製した。

5 (実験 6)

実験 1 において、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\ \mu\text{m}$  である電解銅箔の代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\ \mu\text{m}$  である電解銅箔を用いて、電池 A 1 2 を作製した。

- また、実験 1 において、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\ \mu\text{m}$  である電解銅箔の  
10 代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  である圧延銅箔を用いて、電池 B 1 を作製した。

〔充放電サイクル特性の評価〕

- 上記の電池 A 1 ~ A 1 2 及び B 1 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を、 $25^\circ\text{C}$  において、電流値  $1\ \text{mA}$  で  $4.2\ \text{V}$  まで充電  
15 した後、電流値  $1\ \text{mA}$  で  $2.7\ \text{V}$  まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。1 サイクル目の放電容量の  $80\%$  に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表 1 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を  $100$  とした指数である。

20

25

【表 1】

電 池	サイクル寿命
A 1 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	1 0 0
A 2 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	1 1 0
A 3 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	1 1 5
A 4 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	1 1 2
A 5 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 7
A 6 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 4
A 7 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 6
A 8 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 7
A 9 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 5
A10 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 3
A11 (表面粗さ $R_a$ : 0. 5 $\mu$ m)	9 7
A12 (表面粗さ $R_a$ : 0. 2 $\mu$ m)	8 5
B 1 (表面粗さ $R_a$ : 0. 1 $\mu$ m)	6 5

表 1 から明らかなように、表面粗さ  $R_a$  が 0. 2  $\mu$ m 以上である金属  
5 箔を用いた電池 A 1 ~ A 1 2 は、表面粗さ  $R_a$  が 0. 1  $\mu$ m である金属

箔を用いた電池 B 1 に比べ、サイクル寿命が長いことがわかる。これは、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の金属箔を用いることにより、活物質粒子と導電性金属粉末及び導電性金属箔との焼結が効果的に生じ、活物質粒子の集電体に対する密着性が多く向上したためと考えられる。

# 5 (実験 7)

ここでは、サイクル特性に与える焼結の影響について検討した。

実験 1 において、負極合剤スラリーを電解銅箔に塗布し、乾燥して圧延した後、熱処理を行わなかった負極を作製し、これを用いて電池 B 2 を作製した。この電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。

10 なお、サイクル寿命は電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。表 2 には、電池 A 1 のサイクル寿命も併せて示す。

【表 2】

電 池	サイクル寿命
A 1	100
B 2	20

表 2 から明らかなように、熱処理を行った電池 A 1 の方が、熱処理を行わなかった電池 B 2 に比べ、遥かに優れたサイクル特性を示している。

15 これは、熱処理を行うことにより、活物質粒子と導電性金属粉末及び導電性金属箔の密着性が向上するとともに、導電性金属箔及び導電性金属粉末からの金属成分が活物質粒子中に拡散し、この拡散領域のネットワークが形成され、集電性が向上したことによるものと考えられる。

# 20 (実験 8)

ここでは、導電性金属粉末の混合量とサイクル特性との関係を検討した。

実験 1 において、フレーク状銅粉末の混合量を、重量比で、ケイ素粉

末1に対して、1（銅粉末量50重量%）、0.5（銅粉末量33.3重量%）、0.125（銅粉末量11.1重量%）、及び0（銅粉末量0重量%）となるように変化させた以外は、実験1と同様にして、電池A13、電池A14、電池A15、及び電池A16を作製した。

- 5 これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。結果を表3に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池A1のサイクル寿命を100とした指数である。

【表3】

電 池	サイクル寿命
A1（銅粉末量：20重量%）	100
A13（銅粉末量：50重量%）	143
A14（銅粉末量：33.3重量%）	127
A15（銅粉末量：11.1重量%）	91
A16（銅粉末量：0重量%）	29

- 10 表3から明らかなように、フレーク状銅粉末を混合した電池A1及びA13～A15は、フレーク状銅粉末を混合していない電池A16に比べ、遥かに良好なサイクル寿命を示していることがわかる。これは、銅粉末を混合することにより、活物質粒子であるケイ素粉末の密着性が向上し、さらにはケイ素粉末の周りに銅粉末による強固な導電性のネットワークが形成されるため、集電性が向上したものと考えられる。
- 15

（実験9）

ここでは、熱処理温度、ケイ素粉末の平均粒径、及び導電性金属粉末の平均粒径とサイクル寿命との関係を検討した。

実験1において、熱処理条件、ケイ素粉末の平均粒径、及び導電性金

- 属粉末の平均粒径及び種類を、表 4 に示すように変更した以外は、実験 1 と同様にして、電池 A 1 7 ～ A 2 4 を作製した。これらの電池について、実験 1 と同様にしてサイクル特性を評価した。結果を表 4 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。

【表 4】

電池	熱処理条件	ケイ素粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	導電性金属粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A 1	700°C, 10 時間	50	15 フーガ状銅粉末	100
A17	400°C, 30 時間	50	15 フーガ状銅粉末	130
A18	700°C, 10 時間	3	15 フーガ状銅粉末	330
A19	500°C, 10 時間	3	15 フーガ状銅粉末	360
A20	400°C, 30 時間	3	15 フーガ状銅粉末	750
A21	400°C, 10 時間	3	15 フーガ状銅粉末	733
A22	300°C, 30 時間	3	15 フーガ状銅粉末	740
A23	200°C, 20 時間	3	15 フーガ状銅粉末	305
A24	400°C, 30 時間	3	3 フーガ状真鍮(Cu-10wt%Zn) 粉	800

- 表 4 から明らかなように、熱処理温度を 2 0 0 °C ～ 5 0 0 °C の範囲とすることにより、サイクル特性が著しく向上することがわかる。熱処理温度としては、4 0 0 °C 程度が特に好ましいことがわかる。また、電池 A 1 と電池 A 1 8 及び電池 A 1 7 と電池 A 2 0 との比較から明かなように、ケイ素粉末の平均粒径を 5 0  $\mu\text{m}$  から 3  $\mu\text{m}$  に小さくすることにより、著しくサイクル特性が向上している。



図3は、電池A18及び電池A20の負極のX線回折プロファイルを示す図である。図3から明らかなように、熱処理を400℃で行った電池A20の電極では、ケイ化銅のピークは認められていないが、700℃で熱処理を行った電池A18の電極では、ケイ化銅のピークが認められる。従って、700℃の温度で熱処理することにより、ケイ素粉末に過剰の銅元素が拡散しケイ化銅が析出しているものと思われる。従って、より良好なサイクル特性を得るためには、ケイ化銅が生じないような熱処理条件で焼結することが好ましいことがわかる。

図4及び図5は、電池A20に用いた負極の断面を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。図4の倍率は1000倍であり、図5の倍率は5000倍である。なお、観察に用いたサンプルは、樹脂で包埋し、スライスしたものである。

図4及び図5から明らかなように、ケイ素粉末及び導電性粉末が密に充填した状態で、電解銅箔の表面に接触していることがわかる。

また、電解銅箔表面の凹部にケイ素粉末及びバインダーが密に入り込んでいることがわかる。

また、バインダーとして用いたポリフッ化ビニリデン(PVdF)を、400℃及び700℃で熱処理し、熱処理後の赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)を観察した。400℃で熱処理したものにおいては、PVdF及びその分解生成物のピークが検出されたが、700℃で熱処理したものにおいては、PVdFのピークは完全に消失していた。従って、熱処理を400℃で行った電極を用いた電池において優れたサイクル特性が得られた原因として、焼結によるケイ素粒子間及びケイ素粒子と銅箔間の密着性の向上に加え、残存したバインダーによる結着力が働いていることにより、ケイ素粒子間及びケイ素粒子と銅箔間の密着性がさらに高まっていることが考えられる。

## (実験 10)

ここでは、バインダーの種類とサイクル寿命との関係を検討した。

実験 1 において、バインダーとしてポリビニルピロリドン (PVP)

を用い、ケイ素粉末として平均粒径  $3 \mu\text{m}$  のものを用い、熱処理温度を

- 5 400℃10 時間とする以外は、実験 1 と同様にして、電池 A25 を作製した。この電池を用いてサイクル特性の評価を同様に行い、その結果を表 5 に示した。表 5 には、電池 A1 及び電池 A21 の結果も併せて示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

## 10 【表 5】

電池	バインダー	熱処理条件	ケイ素粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A1	PVdF	700℃, 10 時間	50	100
A21	PVdF	400℃, 10 時間	3	733
A25	PVP	400℃, 10 時間	3	50

表 5 から明らかなように、バインダーとしてフッ素原子を含む PVdF を用いることにより、サイクル特性が良好になることがわかる。

- 15 なお、バインダーとして PVdF を用い、400℃で熱処理した電池 A21 の電極において、活物質であるケイ素粉末の表面に、ケイ素のフッ化物が存在することが、電子分光分析 (XPS) により確かめられている。

## (実験 11)

- 20 ここでは、導電性金属粉末の種類とサイクル寿命との関係を検討した。実験 1 において、ケイ素粉末として平均粒径  $3 \mu\text{m}$  のものを用い、導

電性金属粉末として表6に示すものを用い、熱処理温度を400℃、30時間としたこと以外は実験1と同様にして電池A26～A32を作製した。また、導電性金属粉末の代わりにケッチェンブラックを用いて電池B3を作製した。これらの電池を用いて同様に、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表6に示す。なお、サイクル寿命は電池A1のサイクル寿命を100とした指数である。表6には、電池A19及び電池A24の結果も併せて示す。

【表6】

電池	導電性金属粉末 (平均粒径 $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A19	フレー状 Cu 粉末 (15)	750
A24	フレー状真鍮 (Cu-10wt%Zn) 粉 (3)	800
A26	Co 粉末 (5)	810
A27	Fe 粉末 (3)	820
A28	Mo 粉末 (0.7)	770
A29	フレー状 Ni 粉末 (13)	820
A30	Ti 粉末 (10)	820
A31	W 粉末 (0.6)	780
A32	Zn 粉末 (7)	720
B3	ケッチェンブラック (0.3)	280

10

表6から明らかなように、いずれの導電性金属粉末を用いた電極においても、優れたサイクル特性を示すことがわかる。これは、導電性金属粉末によりケイ素粉末の周りに導電性のネットワークが形成され、高い

- 集電性が得られているためと考えられる。しかし、導電性金属粉末の代わりにケッチェンブラックを用いた場合は、サイクル寿命が短くなっていることがわかる。これは、ケッチェンブラックの密度が小さく、かさ高いため、他の電池と同重量分のバインダー量では、粒子間の結着力
- 5 を得るには不十分な量であったためと考えられる。

(実験 1 2)

ここでは、電極作製工程における圧延の有無とサイクル寿命との関係を検討した。

- 実験 1 において、電解銅箔の表面上に負極材料のスラリーを塗布した
- 10 後、圧延しなかったこと以外は、実験 1 と同様にして、電池 A 3 3 を作製した。この電池を用いて同様に、サイクル特性の評価を行った。評価結果を表 7 に示した。表 7 に示すサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。

【表 7】

15

電池	圧延の有無	サイクル寿命
A 1	有	100
A33	無	50

- 表 7 から明らかなように、電極作製工程において圧延を行うことにより、サイクル特性が良好になっていることがわかる。これは、圧延を行うことにより、活物質粒子がさらに密に充填され、活物質粒子間の接触
- 20 が良好になるとともに、活物質粒子と導電性金属粉末及び集電体との接触面積が増大し、効果的に焼結が行われるとともに、集電特性が高められたためと考えられる。

(実験 1 3)

- ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いて電極を作製した。表 8 に示す銅箔及び平均粒径のケイ素粉末を用い、表 8 に示す熱処理条件とする以外は、実験 1 と同様にして、電池 C 1 ～ C 3 及び B 4 を作製した。これらの電池を用いて、
- 5 サイクル特性を評価した。その結果を表 8 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

【表 8】

電池	銅箔	熱処理条件	ケイ素粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A 1	電解銅箔 (表面粗さ Ra : $0.5\mu\text{m}$ )	700°C, 10 時間	50	100
C 1	電解銅箔 (表面粗さ Ra : $0.5\mu\text{m}$ )	400°C, 10 時間	3	720
C 2	電解銅箔 (表面粗さ Ra : $0.5\mu\text{m}$ )	400°C, 10 時間	50	125
C 3	電解銅箔 (表面粗さ Ra : $0.5\mu\text{m}$ )	700°C, 10 時間	3	200
B 4	圧延銅箔 (表面粗さ Ra : $0.1\mu\text{m}$ )	400°C, 10 時間	3	95

- 10 表 8 から明らかなように、平均粒径の小さなケイ素粉末を用い、熱処理温度を 400°C とすることにより、サイクル特性を飛躍的に向上できることがわかる。これは、小さな平均粒径のケイ素粉末を用いることにより、焼結が効果的に生じ、ケイ素粒子間及びケイ素粒子と銅箔間の密着性が向上したためと考えられる。
- 15 また、電池 C 1 と電池 B 4 との比較から明らかなように、表面粗さ Ra が 0.2  $\mu\text{m}$  以上の金属箔を用いることにより、サイクル特性が良好になることがわかる。

図 6 は、電池 C 1 及び電池 C 3 の負極の X 線回折プロファイルを示す図である。図 6 から明らかなように、400°C で熱処理した電池 C 1 の

電極ではケイ化銅のピークは認められないが、700℃で熱処理した電池C3の電極ではケイ化銅のピークが認められている。従って、導電性金属粉末を混合せずにケイ素粉末のみを用いた場合においても、X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような熱処理温度で焼結することが

5 好ましいことがわかる。

#### (実験14)

ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いた電極におけるバインダーの種類とサイクル寿命の関係について検討した。実験1において、平均粒径3 $\mu$ mのケイ素粉末  
10 を用い、フレーク状銅粉末を混合せず、熱処理条件及びバインダーを表9に示すものとしたこと以外は実験1と同様にして電池D1～D5を作製した。なお、バインダーとしてポリイミドを用いる場合は、ケイ素粉末90重量部を、ポリアミド酸10重量部を含む18重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合したものを負極合剤スラリーとし、塗布後、  
15 処理し、電極の作製を行なった。電極における400℃での熱処理後のポリイミドのイミド化率は100%であった。また、バインダーとして、スチレンブタジエンゴム(SBR)及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いる場合は、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量部を含む3重量%の水溶液と、スチレンブタジエン  
20 ゴム(SBR)10重量部を含む48重量%の水性分散液またはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)10重量部を含む60重量%の水性分散液との混合物にケイ素粉末90重量部を混合したものを負極合剤スラリーとして用い、電極の作製を行なった。また、バインダーとしてポリビニルピロリドン(PVP)を用いる場合は、ケイ素粉末90重量部を、  
25 ポリビニルピロリドン(PVP)10重量部を含む8重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合したものを負極合剤スラリーとして用い、電極

の作業を行った。

これらの電極を用いて実験 1 と同様にして電池 D 1 ～ D 5 を作製し、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 9 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

- 5 バインダーの熱分解開始温度は、バインダーの熱重量測定において、重量が減少し始めた温度とした。

【表 9】

電池	バインダー	バインダー分解 開始温度(℃)	熱処理条件	サイクル寿命
A 1	ポリビニルピリジン (PVP)	380	700℃, 10 時間	100
D 1	ポリビニルピリジン (PVP)	380	400℃, 30 時間	820
D 2	ポリイミド(PI)	500	400℃, 30 時間	990
D 3	ポリビニルピリジン (PVP)	260	400℃, 10 時間	55
D 4	ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	450	400℃, 30 時間	710
D 5	スチレンブタジエンゴム (SBR)	240	400℃, 10 時間	40

- 10 表 9 からわかるように、分解開始温度の高いバインダーを用いた方が優れたサイクル特性を示すことがわかる。これは、熱処理後もバインダーが完全に分解せずに残存していることにより、焼結による活物質と集電体間及び活物質粒子間の密着性の向上に加え、バインダーによる結着力も加わり、さらに密着性の高い電極が得られたためと考えられる。

- 15 (実験 15)

ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いた電極におけるケイ素粉末粒径とサイクル寿命の関係について検討した。実験 14 でのバインダーとしてポリイミドを用い

た場合において、熱処理条件及びケイ素粉末の平均粒径を表 10 に示すものとしたこと以外は実験 1 と同様にして電池 D 6 ~ D 10 を作製した。これらの電池を用いて実験 1 と同様に、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 10 に示す。各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。なお、表 10 には電池 A 1 及び電池 C 2 の結果も併せて示す。

【表 10】

電池	ケイ素粉末粒径 ( $\mu\text{m}$ )	熱処理条件	バインダー	サイクル寿命
A 1	50	700°C, 10 時間	PVdF	100
C 2	50	400°C, 10 時間	PVdF	125
D 6	0.3	400°C, 30 時間	PI	250
D 2	3	400°C, 30 時間	PI	980
D 7	4	400°C, 30 時間	PI	710
D 8	5	400°C, 30 時間	PI	450
D 9	7.5	400°C, 30 時間	PI	460
D 10	50	400°C, 30 時間	PI	120

10 表 10 から明らかなように、平均粒径 10  $\mu\text{m}$  以下のケイ素粉末を用いた方が優れたサイクル特性を示していることがわかる。

(実験 16)

ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いた電極におけるバインダー量とサイクル特性の関係  
15 について検討した。実験 1 において、平均粒径 3  $\mu\text{m}$  のケイ素粉末を用



いフレック状銅粉末を混合せず、熱処理条件及びバインダーを表 1 1 に示すものとしたこと以外は実験 1 と同様にして電池 D 1 1 ~ D 1 6 を作製した。なお、バインダーとして、ポリイミドを用いた場合は、実験 1 4 でのバインダーとしてポリイミドを用いた場合と同様にして電極を作製した。これらの電池を用いて実験 1 と同様に、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 1 1 に示す。各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。なお、電池 A 1、D 1 及 D 2 の結果も併せて表 1 1 に示す。

【表 1 1】

10

電池	バインダー	バインダー量 (重量%)	熱処理条件	サイクル寿命
A 1	PVdF	10	700°C, 10 時間	100
D11	PVdF	3.2	400°C, 30 時間	520
D 1	PVdF	10	400°C, 30 時間	820
D12	PVdF	18	400°C, 30 時間	830
D13	PVdF	25	400°C, 30 時間	810
D14	PI	1.1	400°C, 30 時間	200
D15	PI	5.3	400°C, 30 時間	480
D 2	PI	10	400°C, 30 時間	980
D16	PI	18	400°C, 30 時間	970

表 1 1 から明らかなように、バインダー量が 5. 3 重量%以上、好ましくは 1 0 重量%以上のものが優れたサイクル特性を示していることがわかる。これは、L i 吸蔵放出時の活物質粒子の大きな体積変化の際に

も活物質粒子と集電体間及び活物質粒子間の密着性を保つのに、充分な量のバインダーが存在するためと考えられる。

以下、本発明の第6及び第7の局面に従う実施例について説明する。

(実験17)

## 5      【負極の作製】

導電性金属粉末としての平均粒径 $10\mu\text{m}$ のフレーク状銅粉末と、活物質材料としての平均粒径 $50\mu\text{m}$ のケイ素粉末とを、重量比で4:1 (=1:0.25)となるように秤量し、乳鉢で乾式混合した。この混合物90重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部を含む8重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。

この負極合剤スラリーを、集電体である表面粗さRaが $0.5\mu\text{m}$ である電解銅箔(厚み $15\mu\text{m}$ )の片面に塗布し、乾燥した後これを圧延した。得られたものを、直径20mmの円板状に切り抜き、これを水素雰囲気下で $600^{\circ}\text{C}$ 10時間熱処理し、焼結して負極とした。焼結体の厚み(集電体は含まない)は $50\mu\text{m}$ であった。

## 15      【正極の作製】

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{CoCO}_3$ を用いて、Li:Coの原子比が1:1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径17mmの金型でプレスし、加圧成形した後、空気中において、 $800^{\circ}\text{C}$ 24時間焼成し、 $\text{LiCoO}_2$ の焼成体を得た。これを乳鉢で粉碎し、平均粒径 $20\mu\text{m}$ に調製した。

得られた $\text{LiCoO}_2$ 粉末90重量部と、導電剤として人口黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、

乾燥した後圧延した。得られたものを直径20mmの円板状に切り抜き、正極とした。

〔電解液の作製〕

- 電解液として、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの  
5 等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解したものを作製した。

〔電池の作製〕

上記の正極、負極、及び電解液を用いて、図1に示す扁平型のリチウム二次電池E1を作製した。

10 (実験18)

- ケイ素と、ニッケルまたは銅を原子比で9:1となるように混合し、単ロール急冷法により、 $\text{Si}_9\text{Ni}$ 合金及び $\text{Si}_9\text{Cu}$ 合金を作製した。これらの合金を乳鉢で平均粒径50 $\mu\text{m}$ となるように粉碎した。実験17において、ケイ素粉末の代わりに、これらの合金粉末を用いる以外は、  
15 実験17と同様にして電池E2及びE3を作製した。電池E2は $\text{Si}_9\text{Ni}$ 合金を用いたものであり、電池E3は $\text{Si}_9\text{Cu}$ 合金を用いたものである。

(実験19)

- 平均粒径50 $\mu\text{m}$ のケイ素粉末の表面を、無電解めっき法によりニッケルで被覆した。得られたものについて原子吸光法(ICP)で確認したところ、ニッケルによるケイ素粉末の被覆量は、全体に対して0.5重量%であった。

実験17において、ケイ素粉末の代わりに、このニッケルを被覆したケイ素粉末を用いる以外は、実験17と同様にして電池E4を作製した。

25 (実験20)

ニッケル箔及びステンレス箔の表面に電解法により、銅を析出させ、

銅被覆ニッケル箔（厚み  $15\text{ }\mu\text{m}$ ）及び銅被覆ステンレス箔（厚み  $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製した。これらの表面粗さ  $R_a$  は、いずれも  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  であった。

- 実験 17 において、電解銅箔の代わりに、これらの銅被覆ニッケル箔  
5 及び銅被覆ステンレス箔を用いる以外は、実験 17 と同様にして、電池 E 5 及び E 6 を作製した。電池 E 5 は銅被覆ニッケル箔を用いたものであり、電池 E 6 は銅被覆ステンレス箔を用いたものである。

- また、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  である電解ニッケル箔を、実験 17  
10 において電解銅箔の代わりに用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 E 7 を作製した。

（実験 2 1）

- 実験 17 において、フレーク状銅粉末の代わりに、平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$   
のフレーク状ニッケル粉末または平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  のフレーク状鉄粉末  
を用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 E 8 及び E 9 を作製した。  
15 電池 E 8 はフレーク状ニッケル粉末を用いたものであり、電池 E 9 は  
フレーク状鉄粉末を用いたものである。

- また、実験 17 で用いたフレーク状銅粉末と、平均粒径  $10\text{ }\mu\text{m}$  のフ  
レーク状ニッケル粉末を等重量で混合したものを作製し、これを実験 1  
7 においてフレーク状銅粉末の代わりに用いる以外は、実験 17 と同様  
20 にして電池 E 10 を作製した。

（実験 2 2）

- 実験 17 において、焼結のための熱処理条件をアルゴン雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$   $10$  時間としたこと以外は、実験 17 と同様にして負極を作製し、  
電池 F 1 を作製した。また、実験 17 において、負極合剤スラリーを電  
25 解銅箔に塗布し、乾燥して圧延した後、熱処理を行なわなかった負極を  
作製し、これを用いて実験 17 と同様にして電池 F 2 を作製した。

## 〔充放電サイクル特性の評価〕

上記の電池 E 1 ～ E 1 0 及び F 1 ～ F 2 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を、25℃において、電流値 1mA で 4.2V ま  
で充電した後、電流値 1mA で 2.7V まで放電し、これを 1 サイクル  
5 の充放電とした。1 サイクル目の放電容量の 80% に達するまでのサイ  
クル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表 12 に示す。なお、各  
電池のサイクル寿命は、電池 E 1 のサイクル寿命を 100 とした指数で  
ある。

10

15

20

25

【表 1 2】

電池	サイクル寿命
E 1 (水素雰囲気下)	1 0 0
E 2 (水素雰囲気下)	1 1 3
E 3 (水素雰囲気下)	1 2 0
E 4 (水素雰囲気下)	1 1 2
E 5 (水素雰囲気下)	9 9
E 6 (水素雰囲気下)	9 7
E 7 (水素雰囲気下)	9 9
E 8 (水素雰囲気下)	9 6
E 9 (水素雰囲気下)	9 2
E 1 0 (水素雰囲気下)	9 7
F 1 (アルゴン雰囲気下)	7 5
F 2 (熱処理なし)	1 5

- 表 1 2 から明らかなように、水素雰囲気下で熱処理した電池 E 1 は、アルゴン雰囲気下で熱処理した電池 F 1、及び熱処理を行なわなかった電池 F 2 に比べて、優れたサイクル特性を示している。これは、水素雰囲気下で熱処理を行なうことにより、銅箔と活物質材料及び銅粉末との

間の密着性がさらに向上し、集電性が向上したためと考えられる。

(実験 2 3)

ここでは、集電体の表面粗さ  $R_a$  とサイクル特性との関係について検討した。

- 5 実験 1 7 において、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu m$  である電解銅箔の代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  である電解銅箔、及び表面粗さ  $R_a$  が  $0.1 \mu m$  である圧延銅箔を用いたこと以外は、実験 1 7 と同様にして電池 E 1 1 及び電池 E 1 2 を作製した。これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。なお、サイクル寿命は電池 E 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。表 1 3 には、電池 E 1 のサイクル寿命も併せて示す。

【表 1 3】

電池	サイクル寿命
E 1 (表面粗さ $R_a$ : $0.5 \mu m$ )	1 0 0
E 1 1 (表面粗さ $R_a$ : $0.2 \mu m$ )	8 3
E 1 2 (表面粗さ $R_a$ : $0.1 \mu m$ )	6 2

- 表 1 3 から明らかなように、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である銅箔を用いた電池 E 1 及び E 1 1 では、表面粗さ  $R_a$  が小さい銅箔を用いた電池 E 1 2 に比較して、サイクル寿命が長くなっていることがわかる。これらのことから表面粗さ  $R_a$  が大きい金属箔を集電体として用いることにより、金属箔と活物質材料及び銅粉末との間の焼結が効果的に生じ、密着性が向上するものと考えられる。

(実験 2 4)

- 20 ここでは、導電性金属粉末の混合量とサイクル特性との関係を検討し

た。

- 実験 17 において、フレーク状銅粉末の混合量を、重量比で、ケイ素粉末 1 に対して、1 (銅粉末量 50 重量%)、0.5 (銅粉末量 33.3 重量%)、及び 0.125 (銅粉末量 11.1 重量%) となるように  
 5 変化させた以外は、実験 17 と同様にして、電池 E 13、電池 E 14、及び電池 E 15 を作製した。また、比較として、フレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 F 3 を作製した。

- これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。結果  
 10 を表 14 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 E 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

【表 14】

電池	サイクル寿命
E 1 (銅粉末量：20 重量%)	100
E 13 (銅粉末量：50 重量%)	145
E 14 (銅粉末量：30.3 重量%)	124
E 15 (銅粉末量：11.1 重量%)	90
F 3 (銅粉末量：0 重量%)	31

- 表 14 から明らかなように、フレーク状銅粉末を混合した電池 E 1 及び E 13～E 15 は、フレーク状銅粉末を混合していない電池 F 3 に比  
 15 べ、遥かに良好なサイクル寿命を示していることがわかる。これは、銅粉末を混合することにより、活物質材料であるケイ素粉末の密着性が向上し、さらにはケイ素粉末の周りに銅粉末による強固な導電性のネットワークが形成されるため、集電性が向上したものと考えられる。



#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池とすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、  
ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混  
5 合物の層を前記集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られる  
ことを特徴とするリチウム二次電池用負極。
2. 前記導電性金属箔及び／または前記導電性金属粉末中の金属成分  
が、前記活物質粒子中に拡散していることを特徴とする請求項 1 に記載  
のリチウム二次電池用負極。
- 10 3. 前記導電性金属粉末が銅または銅合金を含む粉末であることを特  
徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。
4. 表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、  
ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を前記集電体の表  
面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム  
15 二次電池用負極。
5. 前記導電性金属箔中の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散して  
いることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極。
6. 前記導電性金属箔が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層  
を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特  
20 徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。
7. 前記導電性金属箔が、電解銅箔もしくは電解銅合金箔、または表  
面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔で  
あることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二  
次電池用負極。
- 25 8. 前記活物質粒子に拡散する金属成分が銅であることを特徴とする  
請求項 2、3 及び 5～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負

極。

9. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子が入り込んでい  
ることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次  
電池用負極。

- 5 10. 前記混合物の層または前記活物質粒子の層にバインダーが含ま  
れていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウ  
ム二次電池用負極。

11. 前記バインダーが、焼結のための熱処理後に残存しているバイン  
ダーであることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池用

- 10 負極。

12. 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項  
10または11に記載のリチウム二次電池用負極。

13. 前記ポリイミドが、ポリアミド酸を熱処理することにより縮合  
させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項12に記載の

- 15 リチウム二次電池用負極。

14. 前記バインダーが、フッ素原子を含むバインダーの熱処理後の  
ものであることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池用負  
極。

- 15 15. 前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフ  
ルオロエチレンの熱処理後のものであることを特徴とする請求項14に  
記載のリチウム二次電池用負極。

16. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子及び/または  
前記バインダーが入り込んでいることを特徴とする請求項10～15に  
記載のリチウム二次電池用負極。

- 25 17. 前記活物質粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴と  
する請求項1～16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。

18. 前記活物質粒子に金属成分が拡散した領域においてX線回折でケイ化銅が検出されないことを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
19. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
20. 前記焼結のための熱処理温度が200℃～500℃の範囲内であることを特徴とする請求項1～19のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
21. 表面粗さRaが0.2μm以上である導電性金属箔の表面上に、
- 10 ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を形成する工程と、  
前記混合物の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 15 22. 前記活物質粒子、前記導電性金属粉末、及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質粒子及び前記導電性金属粉末の混合物の層を前記導電性金属箔の表面上に形成することを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 20 23. 前記導電性粉末が、銅及び／または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項21または22に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
24. 表面粗さRaが0.2μm以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を形成する工程と、
- 25 前記活物質粒子の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二

次電池用負極の製造方法。

25. 前記活物質粒子及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質粒子の層を前記導電性金属箔の表面上に形成することを特徴とする請求項24に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
26. 前記焼結工程の前に、前記混合物の層または前記活物質粒子の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で圧延することを特徴とする請求項21～25のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 10 27. 前記導電性金属箔が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴とする請求項21～26のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
28. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または
- 15 表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項21～27のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
29. 前記焼結によって、前記導電性金属箔及び／または前記導電性粉末の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散することを特徴とする請求
- 20 項21～28のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
30. X線回折で前記金属成分とケイ素との金属間化合物の析出が検出されないような条件で焼結することを特徴とする請求項29に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25 31. 前記活物質粒子中に拡散する金属成分が銅元素であることを特徴とする請求項29または30に記載のリチウム二次電池用負極の製造

方法。

32. X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような条件で焼結することを特徴とする請求項31に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 5 33. 前記バインダーが熱処理後に残存する条件で焼結することを特徴とする請求項22、23及び25～32のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

34. 200℃～500℃の範囲内の温度で熱処理して焼結することを特徴とする請求項21～33のいずれか1項に記載のリチウム二次電池

- 10 用負極の製造方法。

35. 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項22、23及び25～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

36. 前記ポリイミドが、ポリアミド酸を熱処理することにより縮合  
15 させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項35に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

37. 前記バインダーがフッ素原子を含むバインダーであることを特徴とする請求項22、23及び25～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 20 38. 前記バインダーがポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項37に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

39. 前記活物質粒子の平均粒径が10 μm以下であることを特徴とする請求項21～38のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極  
25 の製造方法。

40. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項2

1 ～ 3 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

4 1. 請求項 1 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載の負極または請求項 2 1 ～ 4 0 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次

## 5 電池。

4 2. リチウムと合金化する材料からなる活物質粒子の層が集電体上に設けられており、前記活物質粒子の層において前記活物質粒子が焼結によって互いに結合されており、かつ前記活物質粒子中にリチウムと合金化しない成分が拡散していることを特徴とするリチウム二次電池用電

## 10 極。

4 3. リチウムと合金化しない成分が前記集電体から拡散していることを特徴とする請求項 4 2 に記載のリチウム二次電池用電極。

4 4. 前記活物質粒子の層にリチウムと合金化しない材料からなる導電性粉末が混合されていることを特徴とする請求項 4 2 または 4 3 に記

## 15 載のリチウム二次電池用電極。

4 5. リチウムと合金化しない成分が前記導電性粉末から拡散していることを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

4 6. リチウムと合金化しない成分が拡散している前記活物質粒子中の領域において、前記リチウムと合金化する成分と前記リチウムと合金化しない成分との金属間化合物が X 線回折で検出されないことを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

4 7. 前記活物質粒子の層にバインダーが含まれていることを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

25 4 8. 前記バインダーが、焼結のための熱処理後に残存しているバインダーであることを特徴とする請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池用

電極。

49. 前記バインダーがポリイミドであることを特徴とする請求項47または48に記載のリチウム二次電池用電極。
50. 前記ポリイミドがポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項49に記載のリチウム二次電池用電極。
51. 前記バインダーが、フッ素原子を含むバインダーの熱処理後のものであることを特徴とする請求項47または48に記載のリチウム二次電池用電極。
- 10 52. 前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンの熱処理後のものであることを特徴とする請求項51に記載のリチウム二次電池用電極。
53. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子及び／または前記バインダーが入り込んでいることを特徴とする請求項42～52のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 15 54. 前記活物質粒子の平均粒径が10  $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項42～53のいずれか1項に基のリチウム二次電池用電極。
55. 前記活物質粒子がリチウムと合金化する材料としてケイ素及び／またはケイ素合金を含むことを特徴とする請求項42～54のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 20 56. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項55に記載のリチウム二次電池用電極。
57. 前記活物質粒子に拡散する成分が銅元素であることを特徴とする請求項42～56のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 25 58. 前記集電体が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴と



- する請求項 4 2 ~ 5 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 5 9. 前記集電体が、電解銅箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 4 2 ~ 5 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 6 0. 前記集電体の表面粗さ  $R_a$  が、 $0.2 \mu m$  以上であることを特徴とする請求項 4 2 ~ 5 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 6 1. 前記導電性粉末が、銅及び／または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項 4 4 ~ 6 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 6 2. 前記活物質粒子がケイ素及び／またはケイ素合金を含み、かつ前記活物質粒子に拡散する成分が銅元素である電極であって、該電極の銅元素が拡散している領域において、X線回折でケイ化銅が検出されないことを特徴とする請求項 4 2 ~ 6 1 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 6 3. 請求項 4 2 ~ 6 2 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。
- 6 4. 導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末の混合物を前記集電体の表面上で還元性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム二次電池用負極。
- 6 5. 前記導電性金属箔及び／または前記導電性金属粉末中の金属成分が、前記活物質材料中に拡散していることを特徴とする請求項 6 4 に記載のリチウム二次電池用負極。

66. 前記導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上であることを特徴とする請求項64または65に記載のリチウム二次電池用負極。
67. 前記還元性雰囲気の水素を含む雰囲気であることを特徴とする請求項64～66のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 5 68. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項64～67のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
69. 導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料及と導電性金属粉末の混合物を配置する工程と、
- 10 前記混合物を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で還元性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
70. 前記活物質材料、前記導電性金属粉末、及びバインダーを含む
- 15 スラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質材料及び前記導電性金属粉末を前記導電性金属箔の表面上に配置することを特徴とする請求項69に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
71. 前記導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上であることを
- 20 を特徴とする請求項69または70に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
72. 前記還元性雰囲気が水素を含む雰囲気であることを特徴とする請求項69～71のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25 73. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔

であることを特徴とする請求項 6 9 ～ 7 2 いずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

7. 4. 請求項 6 4 ～ 6 8 のいずれか 1 項に記載の負極または請求項 6 9 ～ 7 3 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された負極と、正極活性物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

図 1

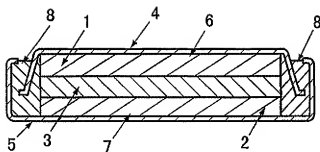


図 2

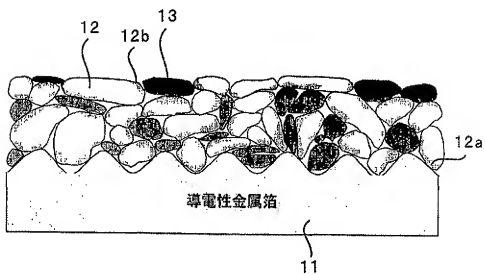


図 3

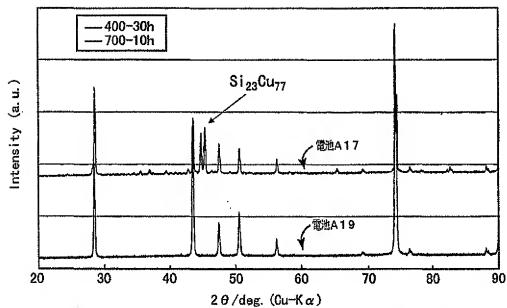


図 4

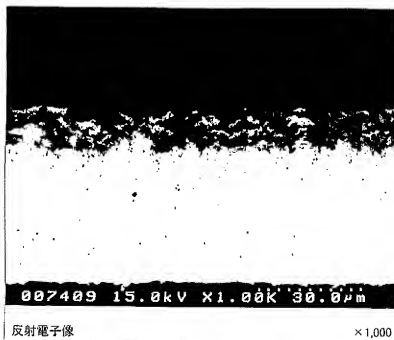
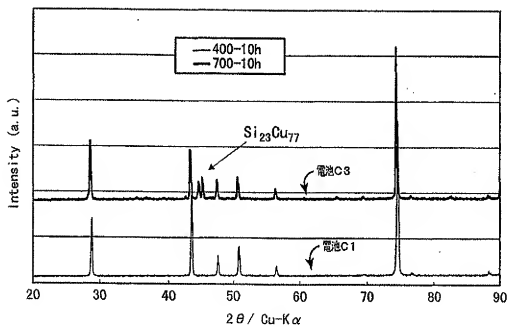


図 5



図 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JF01/07519

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. <sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. <sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2001-273892 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Claims 1, 4; Par. Nos. [0026] to [0031] (Family: none)	42, 44-48, 51, 52, 54-59, 61-63
X	JP 6-50922 A (Canon Inc.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims 1 to 30; Par. Nos. [0014] to [0075]; Figs. 2, 3, & US 6051340 A & CA 2150412 A1 & EP 690517 A1 & KR 126788 Y	1-74
Y	JP 2000-12088 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 February, 2000 (14.02.00), Claims 1, 2; Par. Nos. [0008], [0011] to [0020], [0030] to [0036], [0039], [0040] (Family: none)	1-74
Y	JP 2000-3730 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims 1, 2; Par. Nos. [0007] to [0011], [0015], [0021] to [0029], [0032], [0033] (Family: none)	1-74
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"B" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 04 December, 2001 (04.12.01)	Date of mailing of the international search report 11 December, 2001 (11.12.01)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07519

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-329433 A (Kao Corporation), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims 1, 5, 6; Par. Nos. [0014] to [0021] (Family: none)	1-74
A	JP 61-6849 A (Hydro-Quebec et al.), 16 January, 1986 (16.01.86), Claims 5, 20, 34, 49, 55, 80, 85, 90, & EP 159266 A2 & US 4690840 A & CA 1244301 A & CN 85101583 A	1-74
A	JP 2000-12089 A (Kao Corporation), 14 January, 2000 (14.01.00) (Family: none)	1-74
A	JP 11-40152 A (YUASA CORPORATION), 12 February, 1999 (12.02.99) (Family: none)	1-74
A	JP 7-240201 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95) (Family: none)	1-74



## A. 発明の真する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40,  
H01M4/66

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40,  
H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P 2001-273892 A (三洋電機株式会社), 5. 10 月. 2001 (05. 10. 01), 請求項 1, 4, {0026} ~ {0031} (ファミリーなし)	42, 44-48, 51, 52, 54-59, 61- 63
X	J P 8-50922 A (キャノン株式会社), 20. 2月. 19 96 (20. 02. 96), 請求項 1~30, {0014} ~ {0 075}, 図2, 図3 & US 6051340 A & CA 2150412 A1 & EP 690517 A1 & KR 1 26788 Y	1-74

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日以前、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-12088 A (富士写真フイルム株式会社), 1 4. 2月. 2000 (14. 02. 00), 請求項1, 2, [000 8], [0011] ~ [0020], [0030] ~ [003 6], [0039], [0040] (ファミリーなし)	1-74
Y	J P 2000-3730 A (富士写真フイルム株式会社), 7. 1月. 2000 (07. 01. 00), 請求項1, 2, [000 7] ~ [0011], [0015], [0021] ~ [002 9], [0032], [0033] (ファミリーなし)	1-74
Y	J P 11-329433 A (花王株式会社), 30. 11月. 1 999 (30. 11. 99), 請求項1, 5, 6, [0014] ~ [0021] (ファミリーなし)	1-74
A	J P 61-8849 A (ハイドロケベック 他1名), 16. 1月. 1986 (16. 01. 86), 請求項5, 20, 34, 4 9, 55, 80, 85, 90 & EP 159266 A2 & US 4690840 A & CA 1244301 A & CN 85101583 A	1-74
A	J P 2000-12089 A (花王株式会社), 14. 1月. 2 000 (14. 01. 00) (ファミリーなし)	1-74
A	J P 11-40152 A (株式会社ユアサコーポレーション), 12. 2月. 1999 (12. 02. 99) (ファミリーなし)	1-74
A	J P 7-240201 A (三菱電機株式会社), 12. 9月. 1 995 (12. 09. 95) (ファミリーなし)	1-74